

学校编码: 10384  
学号: 20520111151672

分类号\_\_密级  
UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

硅多胺和氮磷配体金属化合物的合成、结构与  
性能研究

Synthesis, Structure, and Property of Metal Complexes  
Bearing Silanetriamine, Silanetriamine, and  
Diphenylphosphinoiminopyrrolyl Ligands

张春燕

指导教师姓名: 朱红平 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2014 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于    年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

## 摘要

本论文选择系列硅多胺和含氮磷杂原子的配体, 合成了相应的过渡金属铜、银、金和钕化合物, 并对这些化合物进行了谱学和单晶结构的表征。论文工作主要包括以下四个部分:

### 1、系列硅多胺化合物和相应的铜簇化合物的合成和结构表征

硅二胺  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHR})_2$  与芳香铜化合物  $(\text{MesCu})_4$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) 在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  甲苯溶剂中无搅拌反应, 生成八核铜簇化合物  $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{R})\text{Cu}]_2\}_4$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , (1);  $m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , (2);  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , (3)); 在相同条件下,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-}o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2$  与  $(\text{MesCu})_4$  反应生成纳米铜单质; 而  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}t\text{Bu})_2$  与  $(\text{MesCu})_4$  反应导致后者发生异构化反应, 生成无限链状结构化合物  $(\text{MesCu})_n$  (4); 然而,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}t\text{Bu})_2$  与另一种铜前驱体  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu})_2\cdot\text{dioxane}$  反应生成部分脱胺氢质子四核铜簇化合物  $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{NH}(t\text{Bu})\text{Cu}][\text{N}(t\text{Bu})\text{CuC}_6\text{F}_5]\}_2$  (5)。硅三胺  $\text{MeSi}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$  与  $(\text{MesCu})_4$  反应生成十六核铜簇化合物  $\{\text{MeSi}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cu}]_3(\text{MesCu})\}_4$  (6); 另一种芳香基取代的硅三胺  $\text{MeSi}(\text{NH-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$  与  $(\text{MesCu})_4$  反应则生成十二核铜簇化合物  $\{\text{MeSi}[\text{N}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_3\cdot\text{MeSi}[\text{NH}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)][\text{N}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_2\}_2(\text{MesCu})_2$  (7); 其它类型的硅三胺  $\text{MeSi}(\text{NHR})_3$  ( $\text{R} = t\text{Bu}, o\text{-MeC}_6\text{H}_4, m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ) 与  $(\text{MesCu})_4$  反应生成纳米铜单质。延长反应时间, 化合物 1-7 均会进一步转化生成纳米铜。这七种化合物都通过核磁共振和红外谱学、元素分析和 X-射线单晶衍射表征, 生成的纳米铜经过 X-射线粉末衍射确认。

### 2、氮氮磷配体铜、银、金均核和异核化合物的合成和表征

氮氮磷配体 LH ( $\text{L} = o\text{-N}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) 与 0.125 当量的  $(\text{MesAg})_4$  在甲苯溶剂中低温 ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) 至室温下反应生成单核化合物  $\text{LAg}(\text{LH})$  (8); 与 0.25 当量的  $(\text{MesAg})_4$  在同样的溶剂中  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下反应则生成双核化合物  $\text{L}_2\text{Ag}_2$  (9)。以化合物 8 为前驱体, 其与 0.25 当量的  $(\text{MesCu})_4$  反应得到了异双核化合物  $\text{L}_2\text{AgCu}$  (10); 与等当量的  $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{SC}_4\text{H}_8)$  反应则会生成同构的双核银和双核金化合物共晶的  $\text{L}_2\text{AgAu}$  (11), 且两者之间没有相互作用。然而, 直接尝试 LH 与  $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{SC}_4\text{H}_8)$  的反应, 在甲苯溶剂中无论在室温或加热回流下或固相无溶剂反应, 均生成单核化合物  $(\text{LH})\text{AuC}_6\text{F}_5$  (12), 但不能生成预期的化合物  $\text{L}_2\text{Au}_2$ 。化合物 8-12 通过核磁共振和红外谱学、元素分析和 X-射线单晶衍射表征, 其中化合物 9 和 10 各自给出一套核磁共振谱峰, 而化合物 11 给出

两套核磁共振谱峰，这些谱学数据有力地证明了化合物 **8** 和  $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{SC}_4\text{H}_8)$  反应生成 **9** 和  $\text{L}_2\text{Au}_2$  的共晶物，但是 **LH** 与  $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{SC}_4\text{H}_8)$  反应仅能得到化合物 **12**。

### 3、氮磷配体钌化合物的合成和结构表征

氮磷杂原子配体  $\text{L}^1\text{H}_2$  (2- $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )、 $\text{L}^2\text{H}$  (2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{NH}(2\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ ) 和  $\text{L}^3\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N}(2\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ ) 与钌前驱体  $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  在甲苯溶剂中加热至  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下反应，分别生成化合物  $(\text{L}^1\text{H}_2)(\text{L}^1\text{H})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$  (**13**)、 $\text{L}^2\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$  (**14**) 和  $\text{L}^3\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$  (**15**)。化合物 **13–15** 通过 X-射线单晶衍射确认。

### 4、氮杂环卡宾稳定的锗炔化合物的合成及反应性探索

氮杂环卡宾 (NHC,  $:\text{C}[(\text{NiPr})\text{C}(\text{Me})]_2$ ) 与  $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxane}$  发生取代反应，生成  $(\text{NHC})\text{GeCl}_2$ ；其与  $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$  发生基团交换，生成产物  $(\text{NHC})\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$  (**16**)。化合物 **16** 通过核磁共振和红外谱学、元素分析和 X-射线单晶衍射确认。我们对其与五氟苯基铜的 Donor-Acceptor 反应以及与叠氮化合物的可能的点击反应进行了探索。

**关键词：**硅多胺；氮磷配体；铜、银、金、钌化合物；反应化学；结构化学

## Abstract

In this thesis, a series of new transition metal (Cu, Ag, Au, and/or Ru) complexes bearing the respective silanediimine, silanetriamine, and diphenylphosphinoiminopyrrolyl ligands were synthesized and characterized by spectroscopy, X-ray crystallography, and elemental analysis. The work done herein generally consists of four sections shown as follows.

### 1. Synthesis and characterization of silanediimines and silanetriamines and their copper(I) complexes

Reaction of silanediimines  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHR})_2$  with  $(\text{MesCu})_4$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) in toluene at  $110\text{ }^\circ\text{C}$  without stirring afforded  $\text{Cu}_8$  cluster complexes  $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{R})\text{Cu}]_2\}_4$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , **(1)**;  $m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , **(2)**;  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , **(3)**). Under the same circumstance,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-}o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2$  reacted with  $(\text{MesCu})_4$  to give Cu nanoparticles. Reaction of  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}t\text{Bu})_2$  with  $(\text{MesCu})_4$  resulted in an isomerization of  $(\text{MesCu})_4$  to form  $(\text{MesCu})_n$  (**(4)**) having an infinite-chain structure. When using  $(\text{F}_5\text{C}_6\text{Cu})_2\cdot\text{dioxane}$  as the copper(I) precursor, the reaction with  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}t\text{Bu})_2$  under the same condition, however, yielded a  $\text{Cu}_4$  compound  $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{NH}(t\text{Bu})\text{Cu}][\text{N}(t\text{Bu})\text{CuC}_6\text{F}_5]\}_2$  (**(5)**), a partial deprotonation product. Further reaction by the use of silanetriamines with  $(\text{MesCu})_4$  was carried out. The reaction of  $\text{MeSi}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$  with  $(\text{MesCu})_4$  generated a  $\text{Cu}_{16}$  cluster complex  $\{\text{MeSi}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cu}]_3(\text{MesCu})_4\}$  (**(6)**) whereas  $\text{MeSi}(\text{NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4)_3$  reacted with  $(\text{MesCu})_4$  to afford a  $\text{Cu}_{12}$  cluster  $\{\text{MeSi}[\text{N}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_3\cdot\text{MeSi}[\text{NH}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)][\text{N}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_2\}_2(\text{MesCu})_2$  (**(7)**). Finally, we accomplished the reactions of the other silanetriamines  $\text{MeSi}(\text{NHR})_3$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $o\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ) with  $(\text{MesCu})_4$ , in which Cu nanoparticles were produced for each reaction. In the reactions for the formation of complexes **1–7**, Cu nanoparticles were observed to subsequently form when prolonging the reaction time. Complexes **1–7** were all characterized by NMR and IR spectroscopy, EA, and X-ray crystallography, and the Cu nanoparticles were characterized by X-ray powder diffraction study.

### 2. Synthesis and characterization of homonuclear and heteronuclear coinage metal (Cu, Ag, Au) complexes bearing the NNP ligand

NNP ligand LH ( $\text{L} = o\text{-N}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) reacted with 0.125 equivalent  $(\text{MesAg})_4$  in toluene from  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  to room temperature to yield mononuclear complex  $\text{LAg}(\text{LH})$  (**(8)**). The same reaction but with 0.25 equivalent  $(\text{MesAg})_4$  instead afforded at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  a binuclear complex  $\text{L}_2\text{Ag}_2$  (**(9)**). By using complex **8** as precursor, the reaction with 0.25

equivalent  $(\text{MesCu})_4$  led to a bimetallic complex  $\text{L}_2\text{AgCu}$  (**10**). However, the reaction of **8** with equivalent  $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{SC}_4\text{H}_8)$  gave a complex  $\text{L}_2\text{AgAu}$  (**11**) rather than the expected complex  $\text{L}_2\text{AgAu}$ , in which  $\text{L}_2\text{Ag}_2$  and  $\text{L}_2\text{Au}_2$  are cocrystallized in a unit cell without any interaction. To investigate a sole formation of  $\text{L}_2\text{Au}_2$ , we tried a direct reaction of LH with  $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{SC}_4\text{H}_8)$  in toluene. It is surprising to find that a mononuclear complex  $(\text{LH})\text{AuC}_6\text{F}_5$  (**12**) was always formed even we treated the reaction at room temperature or under reflux. The solvent-free reaction of these two starting materials was also attempted, still giving product **12**. Complexes **8–12** were all characterized by NMR and IR spectroscopy, EA, and X-ray crystallography. Two sets of the NMR data are exhibited for complex **11**, which are different from those for complexes **9** and **10** having the respective one set of the data, proving a formation of independent  $\text{L}_2\text{Ag}_2$  and  $\text{L}_2\text{Au}_2$  in the reaction of **8** and  $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{SC}_4\text{H}_8)$ , although the reaction of LH and  $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{SC}_4\text{H}_8)$  only gave complex **12** rather than the expected  $\text{L}_2\text{Au}_2$ .

### 3. Synthesis and characterization of ruthenium(II) N,P ligand complexes

Ruthenium(II) complexes  $(\text{L}^1\text{H}_2)(\text{L}^1\text{H})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$  (**13**),  $\text{L}^2\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$  (**14**), and  $\text{L}^3\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$  (**15**) have been synthesized by reactions of  $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  with several N,P ligands  $\text{L}^1\text{H}_2$  (2- $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ),  $\text{L}^2\text{H}$  (2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{NH}(2\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ ), and  $\text{L}^3\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N}(2\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ ) all treated in toluene at 110 °C. The composition and structure of **13–15** were established by X-ray single-crystal diffraction study.

### 4. Synthesis and structural characterization of germanium complex stabilized by N-heterocyclic carbene

Compound  $(\text{NHC})\text{GeCl}_2$  was prepared from reaction of  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$  with N-heterocyclic carbene (NHC,  $:\text{C}[(\text{N}i\text{Pr})\text{C}(\text{Me})]_2$ ), which reacted further by metathesis with  $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$  to give  $(\text{NHC})\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$  (**16**). Complex **16** was characterized by NMR and IR spectroscopy, EA, and X-ray crystallography. The donor-acceptor reaction of **16** with  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu}) \cdot \text{dioxane}$  as well as a click-type reaction with organic azides were investigated.

**Key Words:** Silanediimine and silanetriamine; N,P ligands; Cu, Ag, Au, and Ru complexes; Reaction chemistry; Structural chemistry

## 目录

摘要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 硅单胺基金属化合物 .....	3
1.2 硅二胺基金属化合物 .....	5
1.2.1 第四和五族过渡金属硅二胺化合物 .....	5
1.2.2 碱金属和碱土金属硅二胺化合物 .....	6
1.2.3 第十三、十四、十五族金属硅二胺化合物 .....	8
1.2.4 稀土金属硅二胺化合物 .....	13
1.3 硅三胺基金属化合物 .....	15
1.3.1 主族金属硅三胺化合物 .....	15
1.3.2 过渡金属硅三胺化合物 .....	17
1.4 其他硅胺基金属化合物 .....	18
1.5 氮氮磷配体化合物 .....	18
1.6 本论文的研究目的和意义 .....	20
第二章 硅二及三胺化合物及其铜化合物的制备与表征 .....	22
2.1 引言 .....	22
2.2 实验结果与讨论 .....	22
2.2.1 硅二及三胺化合物 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHR})_2$ 与 $\text{MeSi}(\text{NHR})_3$ ( $\text{R} = t\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_5, o\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ) 的制备 .....	22
2.2.2 硅二及三胺铜化合物 $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{R})\text{Cu}]_2\}_4$ ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , (1); $m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , (2); $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , (3)) 的合成 .....	24
2.2.3 无限链状结构化合物 $(\text{MesCu})_n$ (4) 的合成 .....	28
2.2.4 四核铜化合物 $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{NH}(t\text{Bu})\text{Cu}][\text{N}(t\text{Bu})\text{CuC}_6\text{F}_5]\}_2$ (5) 的合成 .....	30
2.2.5 十二核铜化合物 $\{\text{MeSi}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cu}]_3(\text{MesCu})\}_4$ (6) 和十六核铜化合物 $\{\text{MeSi}[\text{N}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_3 \cdot \text{MeSi}[\text{NH}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)][\text{N}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_2\}_2(\text{MesCu})_2$ (7) 的合成 .....	32



2.2.6 反应体系中纳米铜单质生成的实验探索 .....	36
2.3 本章小结 .....	37
<b>第三章 氮氮磷 (NNP) 配体稳定的币族金属 (铜、银、金) 化合物的合成和表征 .....</b>	<b>38</b>
3.1 引言 .....	38
3.2 实验结果与讨论 .....	38
3.2.1 化合物 $\text{LAg(LH)}$ ( <b>8</b> ) 和 $\text{L}_2\text{Ag}_2$ ( <b>9</b> ) 的合成与表征 .....	38
3.2.2 化合物 $\text{L}_2\text{AgCu}$ ( <b>10</b> ) 的合成与表征 .....	41
3.2.3 化合物 $\text{L}_2\text{AgAu}$ ( <b>11</b> ) 的合成与表征 .....	43
3.2.4 化合物 $(\text{LH})\text{AuC}_6\text{F}_5$ ( <b>12</b> ) 的合成与表征 .....	44
3.3 本章小结 .....	45
<b>第四章 金属钌化合物的制备与结构表征 .....</b>	<b>46</b>
4.1 引言 .....	46
4.2 实验结果与讨论 .....	46
4.2.1 二价钌化合物前驱体和系列氮磷配体的制备 .....	46
4.2.2 氮磷配体钌化合物 $(\text{L}^1\text{H}_2)(\text{L}^1\text{H})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$ ( <b>13</b> )、 $\text{L}^2\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$ ( <b>14</b> ) 和 $\text{L}^3\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$ ( <b>15</b> ) 的合成 .....	47
4.3 本章小结 .....	51
<b>第五章 氮杂环卡宾稳定的锗化合物的合成及反应性探索 .....</b>	<b>53</b>
5.1 引言 .....	53
5.2 实验结果与讨论 .....	54
5.2.1 化合物 $(\text{NHC})\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ ( <b>16</b> ) 的合成 .....	54
5.2.2 化合物 <b>16</b> 的 donor-acceptor 反应性探索 .....	55
5.2.3 化合物 <b>16</b> 与有机叠氮分子的反应性探索 .....	55
5.3 本章小结 .....	56
<b>第六章 实验部分 .....</b>	<b>57</b>
6.1 实验操作 .....	57

<b>6.2 化合物的表征</b> .....	<b>57</b>
6.2.1. 熔点测试.....	57
6.2.2. 红外测试.....	57
6.2.3. 核磁共振谱学测试.....	57
6.2.4. 元素分析.....	58
6.2.5. 晶体结构测试与解析.....	58
<b>6.3 化合物的合成</b> .....	<b>58</b>
6.3.1 主要初始原料的制备.....	58
6.3.2 新化合物的合成.....	64
<b>6.4 化合物的晶体数据与结构解析参数</b> .....	<b>73</b>
<b>第七章 结论与展望</b> .....	<b>79</b>
<b>附录</b> .....	<b>81</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>93</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的学术成果</b> .....	<b>103</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>104</b>

# Content

<b>Abstract (Chinese)</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract (English)</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Preface</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Silanemonoamine metal complexes</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 Silanediamine metal complexes</b> .....	<b>5</b>
1.2.1 Group IV and V metal silanediamine complexes .....	5
1.2.2 Alkali and alkaline-earth metal silanediamine complexes .....	6
1.2.3 Group XIII, XIV, and XV metal silanediamine complexes .....	8
1.2.4 Rare-earth metal silanediamine complexes .....	13
<b>1.3 Silanetriamine metal complexes</b> .....	<b>15</b>
1.3.1 Main group metal silanetriamine complexes .....	15
1.3.2 Transition metal silanetriamine complexes .....	17
<b>1.4 Other related silaneamine metal complexes</b> .....	<b>18</b>
<b>1.5 Metal complexes bearing the NNP ligand</b> .....	<b>18</b>
<b>1.6 The objectives of the thesis</b> .....	<b>20</b>
<b>Chapter 2 Synthesis and characterization of silanediamine and silanetriamine and their copper(I) complexes</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2 Results and discussion</b> .....	<b>22</b>
2.2.1 Preparation of silanediamines $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHR})_2$ and silanetriamines $\text{MeSi}(\text{NHR})_3$ ( $\text{R} = t\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_5, o\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ).....	22
2.2.2 Synthesis of octanuclear Cu(I) complexes $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{R})\text{Cu}]_2\}_4$ ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , <b>(1)</b> ; $m\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , <b>(2)</b> ; $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , <b>(3)</b> ) .....	24
2.2.3 Structural transformation of $(\text{MesCu})_4$ to $(\text{MesCu})_n$ <b>(4)</b> .....	28
2.2.4 Synthesis of $\text{Cu}_4$ complex $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{NH}(t\text{Bu})\text{Cu}][\text{N}(t\text{Bu})\text{CuC}_6\text{F}_5]\}_2$ <b>(5)</b> .....	30
2.2.5 Synthesis of $\text{Cu}_{12}$ complex $\{\text{MeSi}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cu}]_3(\text{MesCu})\}_4$ <b>(6)</b> and $\text{Cu}_{16}$ complex $\{\text{MeSi}[\text{N}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_3 \cdot \text{MeSi}[\text{NH}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)][\text{N}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_2\}_2(\text{MesCu})_2$ <b>(7)</b> .....	32
2.2.6 Exploration of the formation of copper nanoparticles .....	36

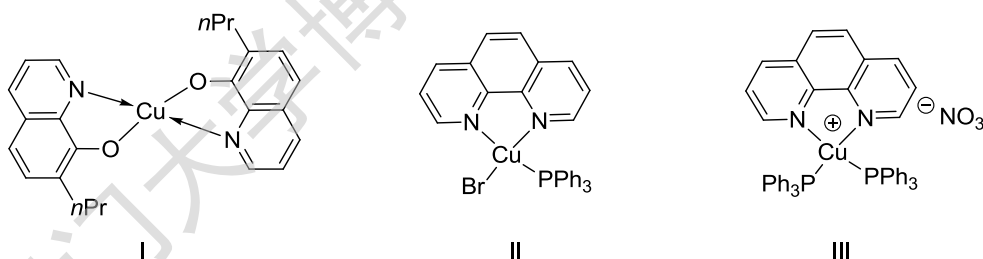
2.3 Summary .....	37
<b>Chapter 3 Synthesis and characterization of coinage metal(I) (Cu, Ag, Au) complexes bearing NNP ligand .....</b>	<b>38</b>
3.1 Introduction .....	38
3.2 Results and discussion.....	38
3.2.1 Synthesis and charaterization of complexes LAg(LH) ( <b>8</b> ) and L <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> ( <b>9</b> )	38
3.2.2 Synthesis and charaterization of complex L <sub>2</sub> AgCu ( <b>10</b> ) .....	41
3.2.3 Synthesis and charaterization of complex L <sub>2</sub> AgAu ( <b>11</b> ) .....	42
3.2.4 Synthesis and charaterization of complex (LH)AuC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ( <b>12</b> ) .....	43
3.3 Summary .....	45
<b>Chapter 4 Synthesis and characterization of Ru(II) complexes .....</b>	<b>46</b>
4.1 Introduction .....	46
4.2 Results and discussion.....	46
4.2.1 Synthesis of Ru(II) compounds and the N,P-ligands .....	46
4.2.2 Synthesis of Ru(II) complexes (L <sup>1</sup> H <sub>2</sub> )(L <sup>1</sup> H)Ru(CO)Cl ( <b>13</b> ), L <sup>2</sup> Ru(PPh <sub>3</sub> )(CO)Cl ( <b>14</b> ), and L <sup>3</sup> Ru(PPh <sub>3</sub> )(CO)Cl ( <b>15</b> ) .....	47
4.3 Summary .....	51
<b>Chapter 5 Synthesis and strucutre of germanium(II) complex stabilized by N-heterocyclic carbene .....</b>	<b>53</b>
5.1 Introduction .....	53
5.2 Results and discussion.....	54
5.2.1 Synthesis of complex (NHC)Ge(C≡CPh) <sub>2</sub> ( <b>16</b> ).....	54
5.2.2 Donor-acceptor reaction exploration of compound <b>16</b> .....	55
5.2.3 Click-type reaction exploration of compound <b>16</b> .....	55
5.3 Summary .....	56
<b>Chapter 6 Experimental section.....</b>	<b>57</b>
6.1 General operation.....	57
6.2 Charaterization methods .....	57
6.2.1. Melting point measurement.....	57
6.2.2. IR spectroscopy .....	57

6.2.3. NMR spectroscopy .....	57
6.2.4. Elemental analysis .....	58
6.2.5. X-ray crystallography .....	58
<b>6.3 Synthesis and analysis data .....</b>	<b>58</b>
6.3.1 Preparation of raw materials .....	58
6.3.2 Synthesis of new compounds .....	64
<b>6.4 Crystal data summary .....</b>	<b>73</b>
<b>Chapter 7 Conclusion and outlook .....</b>	<b>79</b>
<b>Appendix .....</b>	<b>81</b>
<b>Reference .....</b>	<b>93</b>
<b>Publication .....</b>	<b>103</b>
<b>Acknowledgement .....</b>	<b>104</b>

## 第一章 绪论

后过渡金属铜、银、金及钌化合物在均相和非均相催化中有着广泛的应用，如铜的化合物应用于催化 click 反应<sup>[1-3]</sup>以及分子间或分子内的 C-C<sup>[4-5]</sup>与 C-X (X = N、P、O、S 等) 键<sup>[6-10]</sup>的构建。银化合物可以催化一些反应如加成反应<sup>[11]</sup>、氢化反应<sup>[12]</sup>、脱羧偶联反应<sup>[13]</sup>以及引发活泼底物进行自由基反应<sup>[14]</sup>等。金的化合物在活化羰基和醇基<sup>[15-16]</sup>、活化 CO 的亲核<sup>[17]</sup>、催化对 C-C 多重键的亲核加成及催化氢化和氧化等反应中有很好的应用<sup>[18]</sup>。钌化合物则多用于不对称氢化反应<sup>[19-20]</sup>、不对称转移氢化反应<sup>[21-23]</sup>、不对称共轭加成反应<sup>[24-25]</sup>以及光化学反应<sup>[26]</sup>的催化。

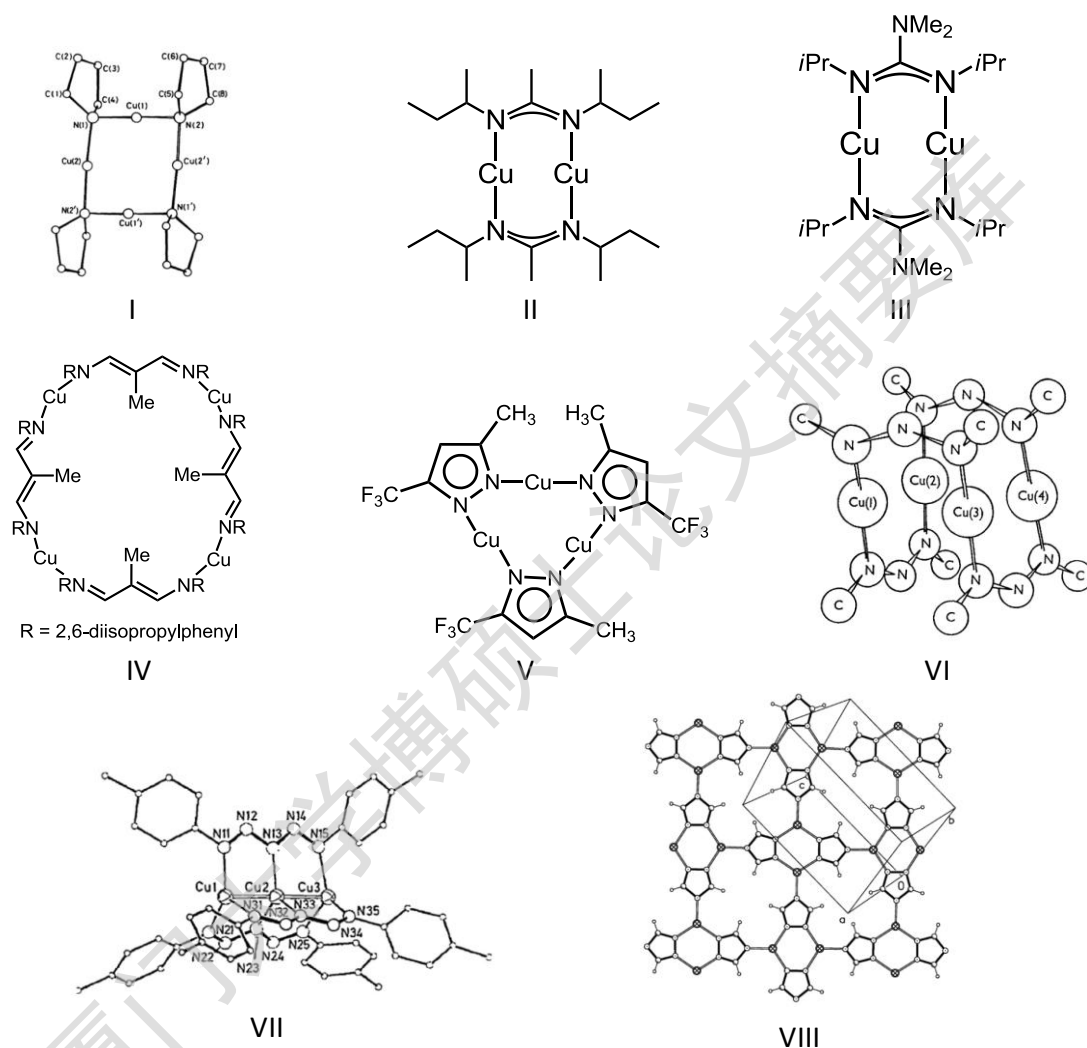
负载型金属催化剂在工业领域应用广泛；而有机配体过渡金属化合物结构明确，容易从结构上调控其性能，是均相催化中的重要研究内容。对于过渡金属 Cu 催化剂来说，有机配体的引入可以稳定 Cu 金属中心，催化反应可以在温和条件下进行，而且底物分子可以拓宽。有机配体的种类多样，因而可以构筑不同类型的催化剂，如含 O 杂原子配体铜化合物 **I** (Scheme 1-1)<sup>[27]</sup>、(2-thienyl)COOCu<sup>[28]</sup>，含 N,P 杂原子配体铜化合物 Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sup>[29]</sup>、[Cu(OH)(TMEDA)]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[30]</sup>、Cu(phen)(PPh<sub>3</sub>)Br (**II**)<sup>[31]</sup>、[Cu(phen)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> (**III**)<sup>[32]</sup>及 Cu(bpy)(PPh<sub>3</sub>)Br (2, 2'-双吡啶)<sup>[33-34]</sup>等。



Scheme 1-1 Copper complexes stabilized by ligands

含氮配体稳定的铜化合物是一类重要的化合物，也是潜在的重要的 C-N 偶联反应的催化剂，主要包括胺基配体化合物如 [Cu(tetrahydropyrrole)]<sub>4</sub> (**I**)、[Cu(R<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>] (**Ia**, R = Et; **Ib**, R = Me)<sup>[35-36]</sup>，脒基化合物如 [Cu(sBu)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C(Me)]<sub>2</sub> (**II**)<sup>[37]</sup>、[Cu(PhN)<sub>2</sub>C(Ph)]<sub>4</sub> (**IIa**)<sup>[38]</sup>，胍基化合物如 [Cu{Me<sub>2</sub>NC(Pr<sup>i</sup>N)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**III**)<sup>[39]</sup>、[Cu{μ-N=C(NEt<sub>2</sub>)(NMe<sub>2</sub>)}]<sub>6</sub> (**IIIa**)<sup>[40]</sup>，β-二亚胺化合物如 {Cu[MeC{(H)C(Dipp)N}<sub>2</sub>]}<sub>4</sub> (**IV**)<sup>[41]</sup>、{M[HC{(H)C(Dipp)N}<sub>2</sub>]}<sub>2</sub> (**IVa**)<sup>[42]</sup>，吡唑基化合物如 [Cu{3-(CF<sub>3</sub>),5-(Me)Pz}]<sub>3</sub> (**V**)<sup>[43]</sup>、[Cu{3,5-(Ph)<sub>2</sub>Pz}]<sub>3</sub> (**Va**)<sup>[44]</sup>，三氮烯化合物如 [Cu(MeNNNMe)]<sub>4</sub> (**VI**)<sup>[45]</sup>、[Cu(4-F-

$(\text{Ph})_2\text{NNN}]_4$  (**VIa**)<sup>[46]</sup>, 五氮二烯化合物如  $[\text{Cu}(4-(\text{Me})\text{-Ph})_2\text{N}_5]_3$  (**VII**)、 $[\text{Cu}(4-(\text{OEt})\text{-Ph})_2\text{N}_5]_3$  (**VIIa**)<sup>[47]</sup>, 三唑基类化合物如  $[\text{Cu}(\text{Tz})]_n$  (**VIII**)<sup>[48]</sup>、 $[\text{Cu}\{3,5-(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{Tz}\}]_3$  (**VIIIa**)<sup>[49]</sup> (Scheme 1-2)等。明确这些含氮配体稳定的铜化合物的结构, 可以很好地研究其催化性能。



**Scheme 1-2** Copper complexes incorporated with diverse nitrogen-containing ligands

在众多含氮配体中, 硅胺基化合物是重要的一种。胺基 N 原子与金属容易形成稳定的共价键, 同时 Si 原子的四面体配位几何又能调控金属化合物的结构。文献报道硅胺基化合物已经被广泛地用来构筑过渡金属、主族以及镧系金属化合物。

硅胺化合物的合成主要有以下三种方式。第一种是硅卤烷的胺化或者胺的硅基化反应, 即硅卤烷与胺在路易斯碱存在下反应消去卤化氢得到硅基胺, 或利用强的亲核试剂 (如  $\text{MNHR}$ ,  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), 与硅卤烷脱盐反应得到相应产物。第二种是用强的

胺基亲核试剂与含 Si-H 键的硅烷反应合成硅基胺。第三种则是硅基胺与胺之间的胺交换反应。硅胺基金属化合物往往表现出丰富的结构特征。下面我们就重要的硅胺基金属化合物的合成以及部分的结构进行介绍。

## 1.1 硅单胺基金属化合物

1974 年, Harris 和 Lappert 将  $MCl_2$  ( $M = Sn$  or  $Pb$ ) 或  $GeCl_2 \cdot dioxane$  与二倍当量的硅单胺锂化物  $LiN(SiMe_3)_2$  在乙醚溶液中于  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应得到黄色晶体化合物  $M[N(SiMe_3)_2]_2$  ( $M = Ge, Sn, \text{ or } Pb$ )<sup>[50]</sup>。质谱分析显示, 它们只出现了单体的分子离子峰。尝试用等摩尔量的  $SnCl_2$  与  $LiN(SiMe_3)_2$  反应得到白色晶体  $[ClSnN(SiMe_3)_2]_n$ 。1979 年, Lappert 和 Power 等人通过气体电子衍射研究发现,  $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$  在约  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $10^{-2}$  atm 下以单体形式存在<sup>[51]</sup>。1983 年, Fjeldberg, Hope 和 Lappert 等人对化合物  $M[N(SiMe_3)_2]_2$  ( $M = Ge, Sn, \text{ or } Pb$ ) 的结构进行了研究<sup>[52]</sup>, 发现这些化合物在环己烷和苯溶液中或在气相 (约  $380\text{ K}$ ) 中均以单体形式存在, 呈 V-型配位几何; 当  $M$  为  $Ge, Sn$  或  $Pb$  时,  $N-M-N$  键角分别为  $101(1.5)$ 、 $96$  或  $91(2)^{\circ}$  (Figure 1-1)。

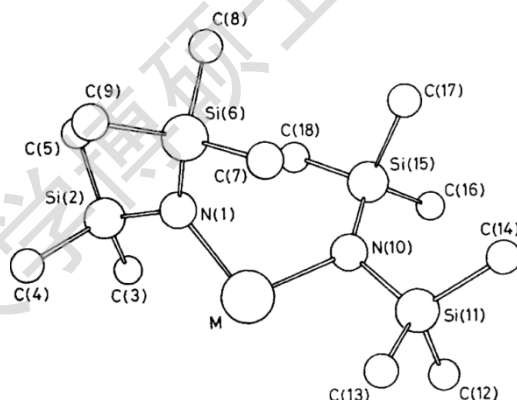
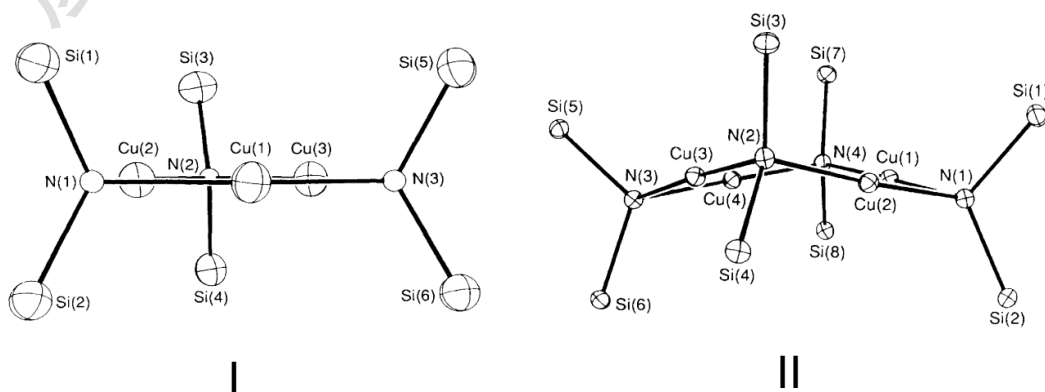


Figure 1-1 Molecular structures of complexes  $M[N(SiMe_3)_2]_2$  ( $M = Ge, Sn, \text{ or } Pb$ )





Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库